

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—7709

⑪Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号  
C 04 B 35/52 C A T 20(3) C 21 7141—41  
C 04 B 35/68 20(3) C 3 7141—41  
C 04 B 35/70 1 0 2 20(3) F 2 6816—41  
20(3) G 5 6816—41

⑬公開 昭和53年(1978)1月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭炭素質耐火材料

⑮特 願 昭51—82227

⑯出 願 昭51(1976)7月10日

⑰発 明 者 山岡弘

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技  
術研究所内

同

松野二三朗

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技  
術研究所内

⑰発 明 者 鈴木隆夫

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技  
術研究所内

同

成田雄司

尼崎市西長洲本通1丁目3番地  
住友金属工業株式会社中央技  
術研究所内

⑱出 願 人 住友金属工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲代 理 人 弁理士 生形元重

明 細 書

1. 発明の名称 炭素質耐火材料

2. 特許請求の範囲

(1) Ti, Zr の金属単体、合金、酸化物、窒化物、炭化物の1種もしくは2種以上を粒径100μ以下に粉碎し、炭素質耐火物原料中に0.1~20wt%添加してなる溶融に対し侵食性にすぐれた定形または不定形の炭素質耐火材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高炉炉底部用炭素質耐火物またはカーボンペーストにTi, Zr の金属単体、合金、酸化物、窒化物、炭化物を添加してなる溶融に対し侵食性にすぐれた定形、不定形の炭素質耐火材料に関するものである。

通常、高炉の寿命は炉底部の耐火物の溶融による侵食の状況によつて決まる場合が多いので、炉底部の侵食を防止するため種々の対策がとられている。従来行われている主な対策の1つとして高炉投入原料中にTi酸化物を配合し炉底部

に溶る溶融中のTiの含有量を増加させることによつてチタンペアを形成し、それにより耐火物の侵食を防止する方法が多く行われているが、高炉操業上の種々の制約からTiの溶融への溶解度に変化し、それにより炉底部に溶るTi量変動しチタンペアの形成が不均一になるため、炉底部耐火物の保護が不確実となる個所が生じ問題があつた。この対策としては、炉底部におけるチタンペアの形成が耐火物全体を均等に被覆させることにあるが、従来の如き投入原料中にTiを配合する方法では殆んど不可能であるので新しい技術の出現が望まれていた。

本発明は前記の要望に答えるため、炉底部におけるチタンペアの形成に必要とするTi量を炉底部の耐火物より求めるという新たな発想のもとに、炉底部の定形または不定形炭素質耐火材料中にTiの金属単体、合金、酸化物、窒化物、炭化物の1種もしくは2種以上を粒径100μ以下に粉碎し、0.1~20wt%添加し、溶融に対する侵食性を格段に強化せしめた点を特徴とするものである。

発明者等は溶鉄中のTiの効果について種々検討したところ、Tiは一部溶解チタンとして存在し、他はTiの炭化物、窒化物であるTi(C,N)であることが確認された。さらにチタンペアについては、これらTi(C,N)粒子が多数存在することによつて溶鉄の粘性が増加し、流動性が著しく低下するため溶鉄による耐火物の侵食が起り難くなることが確認された。又前記の如く耐火物中にTiの金属単体、合金、酸化物、窒化物、炭化物を添加した場合、溶鉄と接触する初期には耐火物が僅かに侵食されるが、耐火物に含まれるTiにより直ちに耐火物表面近傍にチタンペアが形成され前記理由によつて耐火物の侵食速度が著しく低下する効果のある事を実験により確認した。これについては後述の実施例の説明の際詳述する。

Tiの前記の効果より考えて、溶鉄中で同様の炭化物、窒化物を形成するZrについてもTiと同様の効果が期待されるので、前記同様Zrの金属単体、合金、酸化物、窒化物、炭化物の粒径100μ以下の粉末を0.1~20 wt%炭素質耐火物原料中に

ジルコニウムペアの形成に不充分であり、侵食防止に対して充分な効果が得られない。したがつて定形の場合0.1~10 wt%、不定形の場合0.1~20 wt%の配合量が適当である。

次に本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1 定形耐火物の侵食試験

骨材として黒煙炭コークス、但し0.4~0.8mmの粒子と200~300μの粉末を3:1の割合で配合、を使用した。

骨材75 wt%、コールタール25 wt%の混合物を原料とし、これに第1表の如くTi, Zrの化合物(粒径10.0μ以下)を添加し、150~200℃に加熱、混練した。

混合して実験したところ、Tiの場合と同様Zr(C,N)粒子が耐火物表面に集積しジルコニウムペアを形成し溶鉄による耐火物の侵食速度を低下せしめる効果のあることが確認された。

次にTi, Zrの単体金属、化合物の粒径および耐火物原料に対する添加割合を前記の如く限定した理由について説明する。

粒径については、一般に小さくなる程溶鉄との接触がよくなるが、100μを超える大きになると溶鉄と接触して望ましい被覆効果を持たせるに不充分であり好ましくない。

添加割合については、定形耐火物の場合は、10 wt%を超える高配合になると耐火物の圧縮強度が不安定化するため10 wt%が上限であることが確認された。

不定形耐火物の場合は、20 wt%を超えると目地材としての付着強度および焼結性がそこなわれるので好ましくない。

また0.1%未満では溶鉄中に生成されたTi(C,N)あるいはZr(C,N)の集積量がチタンペアあるいは

第1表 Ti, Zr化合物の配合割合

配合符号	金 属 化 合 物	配合割合 (wt%)
A	Ti	5
B	フエロチタン	5
C	TiO <sub>2</sub>	5
D	TiO <sub>2</sub>	10
E	TiN	5
F	TiC	5
G	ZrO <sub>2</sub>	5
H	ZrO <sub>2</sub>	10
I	ZrSiO <sub>4</sub>	5
J	TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	10
K	TiO <sub>2</sub> +TiB+TiC(1:1:1)	10
L	—	—

さらに成形圧50kg/cm<sup>2</sup>でこれを成形し、50mmφ×50mmのブリケットをつくり、無酸化雰囲気中で1200℃×48hr焼成する。これを被食体積30mmφ×30mmに加工成形し侵食試験用試料とする。

侵食試験としては、この試料(I)を第1図に示す

如くルツボ(2)内に固定し、これにTi含有量3%の溶銃(3)を満たして窒素雰囲気中で1500℃×100hr保持し、冷却後試料の断面損を測定して侵食状況を判定する。判定結果は通常の炭素質耐火材料の侵食面積を100とした場合との比率を侵食指数とし、第2表に示す。

第2表 侵食試験結果

配合符号	侵食指数
A	50
B	40
C	60
D	50
E	40
F	50
G	80
H	70
I	80
J	70
K	60
L	100

侵食試験は人造黒鉛ルツボに溶銃を満たし窒素雰囲気中で1500℃×100hrおよび1500℃×200hr保持し、冷却後試料の断面状況を比較観察することにより侵食状況の判定を行った。判定結果は金属化合物無添加のカーボンペーストの侵食状況との比較評価で行い第4表に示す。

第4表 侵食試験結果

配合符号	侵食状況	
	1500℃×100hr	1500℃×200hr
A	○	○
B	○	△
C	○	△
D	○	○
E	○	○
F	○	○
G	○	△
H	○	△
I	△	△
J	×	×

但し ○：良好  
△：やや良好  
×：不良

## 実施例2 不定形耐火物の侵食試験

200メッシュの篩下無煙炭コークス粉80wt%、コーンターニッシュ粉15wt%、木節粘土5wt%配合したものを原料とし、これに第3表の如くTi、Zrの化合物(粒径100μ以下)を添加し、コーンターニッシュを加えて混練しカーボンペーストをつくりこれを試料とした。

第2図に示す如きルツボ(2)に固定した300φ×300の耐火物(1)に切り込んだ厚さ2mmの間隙に前記試料(1)をすり込みルツボごと200℃×10hr強制乾燥せしめ侵食試験を行った。

第3表 Ti、Zr化合物の配合割合(カーボンペースト)

配合符号	金属化合物	配合割合(wt%)
A	Ti	10
B	フエロチタン(JIS-0号)	10
C	TiO <sub>2</sub>	10
D	"	15
E	TiN	10
F	TiC	10
G	ZrO <sub>2</sub>	10
H	"	15
I	ZrSiO <sub>4</sub>	10
J	—	—

以上の実施例に見られる通り本発明の定形および不定形耐火材料は従来の耐火材料に比較して溶銃に対する侵食性にすぐれた性質を有することがわかる。

従つて本発明による耐火材料を高炉炉底部の耐火物として使用することにより、炉底部の溶銃による侵食が確実に軽減され、高炉の寿命は侵食が軽減されただけ延びることとなり高炉操業技術の向上ひいては溶銃コストの低減に対し極めて大きく寄与することとなる。

## \* 図面の簡単な説明

第1図、第2図はそれぞれ定形耐火物、不定形耐火物の侵食試験に供したルツボの形状、試料の形状、寸法を示す。

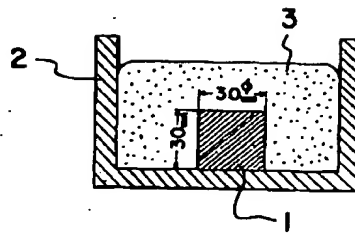
1：本発明の定形または不定形耐火物

2：人造黒鉛ルツボ 3：溶銃 4：耐火物

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 生形元直

第 1 圖



第 2 圖

